



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :</b>  <b>C08F 8/42</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 94/04576</b>  <b>(43) Date de publication internationale:</b> <b>3 mars 1994 (03.03.94)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/EP93/02064 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 3 août 1993 (03.08.93) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 92/10253      25 août 1992 (25.08.92)      FR <b>(71) Déposant (AT CH DE LU NL seulement):</b> BOSTIK GMBH [DE/DE]; Gattenhöferweg 36, D-6370 Oberursel/Taunus (DE). <b>(71) Déposant (AU seulement):</b> BOSTIK AUSTRALIA PTY. LTD. [AU/AU]; 51 High Street, Thomastown, VIC 3074 (AU). <b>(71) Déposant (BE ES FR GR IT seulement):</b> BOSTIK S.A. [FR/FR]; Route Nationale 19, F-77170 Coubert (FR). <b>(71) Déposant (CA JP seulement):</b> BOSTIK INC. [US/US]; The Corporate Trust Company, Corporate Trust Center, 1209 Orange Street, Wilmington, DE 19801 (US).		<b>(71) Déposant (DK SE seulement):</b> BOSTIK AB [SE/SE]; Strandbadsvaegen, S-252 29 Helsingborg (SE). <b>(71) Déposant (GB seulement):</b> BOSTIK LIMITED [GB/GB]; Ulverscroft Works, Ulverscroft Road, Leicester LE4 6BW (GB). <b>(72) Inventeur; et</b> <b>(75) Inventeur/Déposant (US seulement) :</b> MOUSTAMSIK-BIL-LAH, Mohamed [-:/FR]; 7, rue du Docteur-Schweitzer, F-60100 Nogent-sur-Oise (FR). <b>(74) Mandataire:</b> DUBOST, Thierry; Cray Valley S.A., BP 22, F-60550 Verneuil en Halatte (FR). <b>(81) Etats désignés:</b> AU, CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
<b>(54) Title: REACTIVE HOT-MELT ADHESIVE FOR JOINING AMORPHOUS OR WATERPROOF MATERIALS</b> <b>(54) Titre: ADHESIF THERMOFUSIBLE REACTIF POUR L'ASSEMBLAGE DE SUPPORTS AMORPHES OU IMPERMEABLES A L'EAU</b>  <b>(57) Abstract</b>  <p>The hot-melt adhesive comprises: (A) a first component containing essentially no water or water-containing substance, and comprising at least one primary diamine having 10 to 100 carbon atoms and at least one organic compound having simultaneously a primary amine function and a hydrolysable silane function, and (B) a second component containing essentially no water or water-containing substance, and comprising an organic compound having functions capable of reacting with the primary amine functions of the diamine of components (A) and with the primary amine functions of the organic compound of component (A), releasing water during said reaction. Application in joining amorphous or waterproof materials.</p> <b>(57) Abrégé</b>  <p>L'adhésif thermofusible selon l'invention comprend: (A) un premier composant ne renfermant essentiellement pas d'eau ou de substance contenant de l'eau, et comprenant au moins une diamine primaire ayant de 10 à 100 atomes de carbone et au moins un composé organique possédant simultanément une fonction amine primaire et une fonction silane hydrolysable, et (B) un second composant ne renfermant essentiellement pas d'eau ou de substance contenant de l'eau, et comprenant un composé organique possédant des fonctions capables de réagir avec les fonctions amine primaire de la diamine du composant (A) et avec les fonctions amine primaire du composé organique du composant (A) en libérant de l'eau pendant ladite réaction. Application à l'assemblage de supports amorphes ou imperméables à l'eau.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NE	Niger
BE	Belgique	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NO	Norvège
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IE	Irlande	PL	Pologne
BR	Brazil	IT	Italie	PT	Portugal
BY	Bélarus	JP	Japon	RO	Roumanie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Suède
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LV	Lettonie	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	MC	Monaco	TG	Togo
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Allemagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
ES	Espagne			VN	Viet Nam
FI	Finlande				

# ADHESIF THERMOFUSIBLE REACTIF POUR L'ASSEMBLAGE DE SUPPORTS AMORPHES OU IMPERMEABLES A L'EAU.

La présente invention concerne un adhésif thermofusible réactif, son procédé de préparation et son utilisation pour

5 l'assemblage de supports amorphes ou imperméables à l'eau.

On connaît déjà par le brevet US-A-4.913.969 un procédé pour encoller un substrat imperméable à la vapeur d'eau au moyen d'un matériau thermofusible qui subit une post-réticulation au contact de l'humidité, ledit procédé consistant à :

- 10 (1) appliquer une suspension ou solution d'un matériau activateur dans un liquide sur au moins une surface de substrat à encoller, le matériau activateur étant une substance qui relâche de l'eau fixée chimiquement ou par absorption à la température d'application du matériau thermofusible ;
- 15 (2) éliminer le liquide, et
- (3) appliquer le matériau thermofusible sur ladite surface du substrat.

Le matériau activateur utilisable selon ce procédé peut être une zéolithe, un oxyde, hydroxyde ou sel contenant de l'eau de cristallisation d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou d'un métal des

20 groupes III A, I B, II B, III B, IV B, V B, VI B, VII ou VIII de la Classification Périodique, ou encore un polymère hydrophile contenant de l'eau fixée, choisi parmi les dérivés de la cellulose et de l'amidon, la polyacrylamide et la polyvinylpyrrolidone. Les

25 matériaux thermofusibles utilisables selon ce procédé sont notamment des polymères thermoplastiques contenant des groupes terminaux isocyanates et/ou silanes et/ou siloxanes, et de manière préférée des polyamides terminés par des groupes trialkoxysilanes. La résistance à la rupture en cisaillement d'échantillons

30 d'aluminium encollés selon ce procédé, déterminée selon la norme DIN 53 283, varie entre 0,7 et 2,3 N/mm<sup>2</sup> à 100°C.

Les inconvénients de ce procédé résident dans la nécessité d'un liquide qui doit être éliminé dans la seconde étape, ce liquide étant soit l'eau soit un solvant organique, alcool ou cétone, dont

35 l'emploi est déconseillé pour la protection de l'environnement.

Pour résoudre ces problèmes, la présente invention propose un adhésif thermofusible capable d'assembler non seulement des supports imperméables à la vapeur d'eau, mais aussi des supports amorphes, et ne comportant pas de solvant organique ni la nécessité d'introduire de l'eau, un tel adhésif apportant donc une contribution particulière à la protection de l'environnement tout en évitant les complications techniques d'un apport d'eau qu'il faut ensuite éliminer au cours du procédé d'assemblage des supports.

Pour atteindre ces objectifs, la présente invention propose un adhésif thermofusible comprenant au moins deux composants capables de réagir l'un avec l'autre, caractérisé en ce qu'il comprend :

(A) un premier composant ne renfermant essentiellement pas d'eau ou de substance contenant de l'eau, et comprenant au moins une diamine primaire ayant de 10 à 100 atomes de carbone environ et au moins un composé organique possédant simultanément une fonction amine primaire et une fonction silane hydrolysable, et

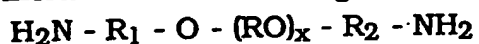
(B) un second composant ne renfermant essentiellement pas d'eau ou de substance contenant de l'eau, et comprenant un composé organique possédant des fonctions capables de réagir avec les fonctions amine primaire de la diamine du composant (A) et avec les fonctions amine primaire du composé organique du composant (A) en libérant de l'eau pendant ladite réaction.

Par "ne renfermant essentiellement pas d'eau ou de substance contenant de l'eau" il faut entendre que les constituants des composants (A) et (B) ne renferment pas d'eau ou de substance aqueuse à des proportions ou concentrations dépassant l'état de traces résiduelles inhérentes à leurs procédés de fabrication, les limites généralement admissibles pour les adhésifs selon l'invention étant non supérieures à 600 ppm et de préférence non supérieures à 200 ppm par rapport au poids desdits constituants.

Le composant (A) présent dans l'adhésif selon l'invention comprend obligatoirement au moins deux composés organiques dont l'un comprend obligatoirement deux fonctions amine primaire -NH<sub>2</sub> et dont l'autre comprend obligatoirement une fonction amine

- 3 -

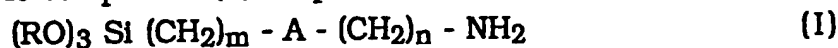
primaire -NH<sub>2</sub> et une fonction silane hydrolysable. La diamine primaire présente dans le composant (A) est éventuellement porteuse d'autres fonctions, sous réserve que ces fonctions ne soient pas réactives avec les fonctions du composé organique du composant (B), telles que par exemple des fonctions amides. De tels polyamides à fonctions amines primaires libres sont notamment obtenus à partir de (a) 35 à 49,5 % en mole d'acide gras dimère, (b) 0,5 à 15 % en mole d'acide gras monomère d'une longueur de chaîne de 12 à 22 atomes de carbone, (c) 2 à 35 % en mole de polyétheramine de formule générale :



dans laquelle x représente un nombre compris entre 8 et 80, en particulier, entre 8 et 40 ; R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent des restes hydrocarbonés, identiques ou différents, aliphatiques et/ou cycloaliphatiques ; et R représente un reste hydrocarboné aliphatique éventuellement ramifié, possédant 1 à 6 atomes de carbone, et (d) 15 à 48 % en mole de diamine aliphatique renfermant 2 à 40 atomes de carbone dans le squelette carboné, les acides gras dimères pouvant être remplacés jusqu'aux 2/3 par des acides dicarboxyliques aliphatiques possédant 4 à 12 atomes de carbone ; et des polyamides obtenus à partir de (a) 20 à 49,5 % en mole d'acides gras dimères, (b) 0,5 à 15 % en mole d'acides gras monomères d'une longueur de chaîne de 12 à 22 atomes de carbone ; et (c) jusqu'à 20 à 55 % en mole d'une amine portant au moins deux groupes amino primaires et possédant 2 à 40 atomes de carbone dans le squelette carboné, les acides gras dimères pouvant être remplacés jusqu'aux 2/3 par des acides dicarboxyliques aliphatiques possédant 4 à 12 atomes de carbone. Ces polyamides présentent avantageusement des groupes terminaux amine primaire, leur indice d'amine allant de 2 à 15, en particulier de 4 à 10. Pour la facilité de mise en oeuvre du composant (A), il est préférable que la diamine primaire se présente sous la forme d'une résine liquide et plus particulièrement d'un liquide relativement visqueux.

- 4 -

Comme exemples de composés organiques à double fonctionnalité amine primaire et silane obligatoirement présents dans le composant (A) on peut citer notamment ceux de formule :



5 dans laquelle :

- R est un radical hydrocarboné, de préférence un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone, tel que notamment le radical méthyle,

- m et n sont des nombres entiers allant chacun de 1 à 6, et

10 - A est choisi parmi les groupements -NH- et -CH<sub>2</sub>-.

La N - [ 3 - (triméthoxysilyl) propyl ] éthylène diamine constitue un exemple représentatif de tels composés.

Le composant (A) présent dans l'adhésif selon l'invention peut en outre comprendre :

15 - au moins un polymère (Aa) choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse, tels que définis ci-après ;

- au moins une résine tackifiante (Ab) telle que définie ci-après ;

- au moins un antioxydant.

20 Pour 100 parties en poids du composant (A), celui-ci comprend de préférence :

- de 2,5 à 9 parties environ en poids de diamine primaire,

- de 1,5 à 4,5 parties environ en poids de composé organique à fonction silane hydrolysable,

25 - de 30 à 60 parties environ en poids de polymère (Aa),

- de 25 à 45 parties environ en poids de résine tackifiante (Ab), et

- de 0 à 3 parties environ en poids d'antioxydant.

Le composant (B) présent dans l'adhésif selon l'invention comprend obligatoirement un composé organique capable de réagir avec la

30 diamine primaire et avec le composé organique du composant (A) tout en libérant de l'eau pendant ladite réaction. A cet effet ledit composé organique du composant (B) possède des fonctions réactives telles que des fonctions acide carboxylique ou, de préférence, des fonctions anhydride carboxylique. En effet des

35 fonctions acide carboxylique seront capables de réagir avec les fonctions amine primaire de la diamine primaire et du composé

organique du composant (A) pour former un produit comprenant des fonctions amide tout en libérant de l'eau. Des fonctions anhydride carboxylique seront capables de réagir avec les fonctions amine primaire de la diamine primaire et du composé organique (A) pour former un produit comprenant des fonctions imide tout en libérant de l'eau. L'eau libérée à l'occasion de cette réaction sera elle-même capable d'hydrolyser la fonction silane du composé organique du composant (A) en libérant, par exemple dans le cas d'un composé de formule (I), un alcool ROH.

10 Pour la facilité de mise en oeuvre de la réaction entre les composants (A) et (B), il est souhaitable qu'à la température réactionnelle le composant (B) se présente à l'état liquide. C'est pourquoi il est avantageux que ses fonctions réactives - par exemple acide ou anhydride carboxylique - soient distribuées le long d'une

15 chaîne polymère, ledit polymère étant alors utilisé à l'état fondu et maintenu en fusion pendant un temps relativement long compatible avec les exigences d'une mise en oeuvre à l'échelle industrielle, refroidi et refondu sans provoquer de réticulation.

Ce polymère peut également renfermer, outre des motifs

20 dérivés d'un anhydride ou acide carboxylique, des motifs dérivés d'au moins un alcène et, le cas échéant, des motifs dérivés d'au moins un comonomère, choisi notamment parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle en  $C_1 - C_{12}$ . De tels copolymères peuvent être obtenus, soit par copolymérisation directe de tous les monomères,

25 soit par greffage de l'anhydride sur un (co)polymère des autres monomères (alcène ; (méth)acrylate). Dans le cas de la copolymérisation directe, la teneur en anhydride du copolymère est généralement inférieure ou égale à 3 % en mole. Dans le cas du greffage, la teneur en anhydride du copolymère pourra atteindre

30 jusqu'à 20 % en mole.

Comme exemples de fonctions réactives présentes dans le composé organique du composant (B) on peut citer notamment des motifs dérivés d'un anhydride d'acide dicarboxylique insaturé tel que l'anhydride maléique, itaconique, phtalique ou bien d'un acide

35 carboxylique insaturé tel que l'acide acrylique ou méthacrylique.

De préférence on choisit comme composé organique du composant (B) un terpolymère d'indice de fluidité compris entre 2 et 500 dg/min. environ comprenant de 83 à 96 % environ en moles de motifs dérivés de l'éthylène, de 4 à 15 % environ en moles de motifs dérivés d'un acrylate ou méthacrylate d'alkyle en C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> et de 0,3 à 3 % environ en moles de motifs dérivés de l'anhydride maléique, de poids moléculaire (moyenne en nombre) compris entre 5 000 et 100 000 environ et de préférence compris entre 15 000 et 50 000.

De préférence encore le composé organique du composant (B) est présent dans l'adhésif selon l'invention en proportion telle, relativement à la diamine primaire et au composé organique du composant (A), que le rapport molaire des fonctions réactives du composant (B) aux fonctions amine primaire présentes dans le composant (A) soit compris entre 0,6 et 1,4 environ.

Le composant (B) présent dans l'adhésif selon l'invention peut en outre comprendre :

- au moins un polymère (Ba) choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse, tels que définis ci-après :
- au moins une résine tackifiante (Bb) telle que définie ci-après, et
- au moins un antioxydant.

Pour 100 parties en poids du composant (B) celui-ci comprend de préférence :

- de 20 à 50 parties environ en poids de composé organique capable de réagir avec la diamine primaire et avec le composé organique du composant (A) tout en libérant de l'eau pendant ladite réaction,
- de 8 à 15 parties environ en poids de polymère (Ba),
- de 15 à 40 parties environ en poids de résine tackifiante (Bb), et
- de 0 à 3 parties environ en poids d'antioxydant.

Les polymères thermoélastiques entrant dans la définition des constituants (Aa) et (Ba) sont choisis, de préférence, dans le groupe des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle ou d'acrylate d'alkyle à forte teneur (environ 20 à 50 % en poids) en acétate ou acrylate et de haut poids moléculaire (environ 5 000 à 30 000).



Les caoutchoucs de synthèse entrant dans la définition des constituants (Aa) et (Ba) sont choisis, de préférence, parmi les copolymères à blocs linéaires ou en étoile, styrène/butadiène, ou styrène/isoprène.

- 5 L'antioxydant pouvant être présent dans le composant (A) et/ou dans le composant (B) de l'adhésif selon l'invention peut être choisi notamment parmi le 2,6-ditertiobutylparacrésol, le bishydroxyanisol, le 2,2'-thiodiéthyl-bis-3-(3,5-ditertiobutyl-4-hydroxyphényl) propionate), le tétrakis-(méthylène 3-(3',5'-  
10 ditertiobutyl-4'-hydroxyphényl) propionate) méthane, le 2,4-bis-N-octylthio-6-(4-hydroxy 3,5-ditertiobutylanilino) 1,3,5-triazine, le ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl-3 propionate et l'octadécyl-3,5-diter-tiobutyl-4-hydroxyhydrocinnamate.

- Les résines tackifiantes (Ab) et (Bb) sont choisies notamment  
15 parmi les polyterpènes, le cas échéant fonctionnalisés par des novolaques, les colophanes et esters de colophane et leurs dérivés hydrogénés, ainsi que les résines de pétrole. Les résines de pétrole utilisables dans les systèmes selon l'invention sont des résines préparées à partir de fractions d'hydrocarbures provenant du  
20 craquage à la vapeur de naphthas, tels que des coupes aromatiques contenant au moins un monomère alcénylaromatique, des coupes aliphatiques contenant un monomère contenant de 5 à 6 atomes de carbone, tel que le cyclopentadiène et ses dérivés et le cyclohexadiène, ou encore des coupes terpéniques telles que des  
25 essences de térébenthine. Comme exemples de motifs alcénylaromatiques pouvant entrer dans la constitution de ces résines, on peut citer notamment les motifs dérivés du styrène, de l'alphaméthylstyrène, de l'indène, du vinyltoluène, des méthylindènes, du bêtaméthylstyrène et du paratertiobutylstyrène.  
30 Comme exemples de motifs terpéniques pouvant entrer dans la constitution de ces résines, on peut citer notamment les motifs dérivés de terpènes cycliques insaturés, de préférence monoinsaturés, notamment monocycliques tels que le 1-p-menthène et le tétraméthylcyclohexène et bicycliques  
35 monoinsaturés tels que les pinènes, carènes, le limonène, le 4 (10)-thujène, le 5-isopropylbicyclo [3.1.0] hex-2-ène, le 4-

méthylène-pinane, le 2-bornène, le 2,2,7-triméthyl-2-norbornène et le camphène ainsi que certains terpènes monocycliques bi-insaturés tels que les menthadiènes. Des exemples de résines utilisables dans le cadre de la présente invention sont décrits dans les documents

5 EP-A-011 393, EP-A-132 291, EP-A-233 074 et FR-A-2 659 972.

La présente invention porte également sur un procédé de préparation d'un adhésif tel que défini ci-dessus. Ce procédé est caractérisé par le fait qu'on mélange séparément les constituants du composant (A) et ceux du composant (B) à une température

10 suffisante pour obtenir des liquides homogènes, puis on mélange intimement les composants (A) et (B) à une température suffisante pour provoquer la réaction des fonctions amine primaire présentes dans le composant (A) avec les fonctions présentes dans le composé organique du composant (B).

De préférence, on mélange les constituants de chaque composition (A) et (B) à une température qui est supérieure d'au moins 10°C au point de ramollissement de ladite composition, par exemple entre 120°C et 170°C environ. De préférence on mélange les composants (A) et (B) à une température comprise entre 120°C

20 et 220°C environ, cette température pouvant être adaptée par l'homme de l'art en fonction de la constitution particulière desdits composants.

La présente invention a également pour objet un procédé d'assemblage de deux objets, caractérisé par le fait que l'on porte à

25 une température comprise entre 120°C et 220°C environ chacun des composants de l'adhésif thermofusible, tel que défini ci-dessus, puis :

- soit on les mélange intimement à cette température, puis on applique l'adhésif thermofusible résultant sur au moins l'un des
- 30 deux objets à assembler, et enfin on applique l'un des deux objets à assembler contre l'autre,
- soit on applique séparément les deux compositions soit l'une après l'autre sur l'un des deux objets à assembler, soit l'une sur un objet à assembler et l'autre sur l'autre objet à assembler, puis on
- 35 applique l'un contre l'autre lesdits objets.

- 9 -

Il est parfois souhaitable, après avoir appliqué les deux objets l'un contre l'autre, de chauffer l'assemblage pendant une durée suffisante pour achever les réactions mises en jeu.

5 Le procédé d'assemblage selon l'invention est particulièrement bien adapté pour l'assemblage de supports amorphes ou imperméables à l'eau tels que notamment le verre minéral, le polyester, le bois, l'acier.

10 La quantité d'adhésif selon l'invention appliquée sur le support à assembler dépend naturellement de la nature de celui-ci mais elle est généralement comprise entre 5 et 30 grammes environ par mètre carré de support.

Les exemples ci-après sont donnés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

#### EXEMPLE 1

15 On prépare d'abord à la température de 170°C un mélange (A) comprenant :

- 4,5 parties en poids d'un polyamide à fonctions amine libres, de viscosité 26 centipoises à 25°C et ayant un taux d'amine de 400 mg KOH/g, commercialisé par la société CRAY VALLEY LTD sous la
- 20 dénomination VERSAMIDE 140,
- 50 parties en poids d'un copolymère éthylène/acétate de vinyle commercialisé par la société DU PONT DE NEMOURS sous la dénomination ELVAX 210,
- 10 parties en poids d'une résine tackifiante commercialisée par la
- 25 société BERVICK CHEMIE sous la dénomination BEVILITE 6285,
- 32,5 parties en poids d'une résine tackifiante commercialisée par la société CRAY VALLEY SA sous la marque NORSOLENE® 1090,
- 0,5 partie en poids d'un antioxydant commercialisé par la société CIBA-GEIGY sous la dénomination IRGANOX 1010, et
- 30 - 2,5 parties en poids de N- [ 3-(triméthoxysilyl) propyl ] éthylène diamine commercialisée par la société UNION CARBIDE sous l'appellation SILANE A-1120.

On prépare d'autre part à la température de 170°C un mélange (B) comprenant :

- 35 - 36 parties en poids de la résine tackifiante NORSOLENE® 1090,

- 10 -

- 8,5 parties en poids d'un copolymère éthylène/acétate de vinyle d'indice de fluidité 40 dg/min. (mesuré selon la norme ASTM D-1238) et comprenant 28 % en poids d'acétate de vinyle, commercialisé par la société DU PONT DE NEMOURS sous la  
5 dénomination ELVAX 260,
- 28,5 parties en poids d'un terpolymère éthylène / acrylate d'éthyle / anhydride maléique d'indice de fluidité (déterminé selon la norme ASTM D-1238) 400 dg/min., comprenant 24 % en poids d'acrylate et 3 % en poids d'anhydride, commercialisé par la  
10 société ELF-ATOCHEM sous la dénomination LOTADER HC 8571, et
- 0,5 partie en poids de l'antioxydant IRGANOX 1010.

A 175°C la composition (A) présente une viscosité de 6700 centipoises, la composition (B) une viscosité de 11600  
15 centipoises.

Pour l'adhésif obtenu par mélange équipondéral, à 170°C pendant 1 minute dans un mélangeur statique, des compositions (A) et (B), on détermine les propriétés suivantes :

- température de ramollissement supérieure à 150°C après 30  
20 heures (selon norme NFT 76 106)
- contrainte à la rupture (selon norme NFT 76 107) : 4,4 MPa à 23°C, 0,16 MPa à 80°C.
- allongement à la rupture (selon norme NFT) : 310 % à 23°C, 84 % à 80°C.

## 25 EXEMPLE 2

On procède à l'assemblage de supports amorphes de natures diverses par application à 170°C d'un mélange équipondéral des compositions (A) et (B) de l'exemple 1. La quantité de mélange utilisée est de 15 grammes par mètre carré de support. On mesure  
30 alors la contrainte en cisaillement dynamique CCD à 23°C et le cas échéant à 80°C, selon la norme NFT 76 107, le résultat étant exprimé en MPa.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.

- 11 -

TABLEAU

Support	CCD (23°C)	CCD (80°C)
verre	1,1	0,1
polyester	1,7	0,2
bois	2,1	nd

nd = non déterminé

EXEMPLE 3

- 5 On procède à l'assemblage d'un support de verre et d'un support d'acier par application à 170°C d'un mélange équi pondéral des compositions (A) et (B) de l'exemple 1. La quantité de mélange utilisée est de 12 grammes par mètre carré de support. On mesure alors, selon la norme NFT 76 112, la résistance au pelage à 180°
- 10 égale à 30 N/cm.

**REVENDECATIONS**

1. Adhésif thermofusible comprenant au moins deux composants capables de réagir l'un avec l'autre, caractérisé en ce qu'il  
5 comprend :
- (A) un premier composant ne renfermant essentiellement pas d'eau ou de substance contenant de l'eau, et comprenant au moins une diamine primaire ayant de 10 à 100 atomes de carbone et au  
10 moins un composé organique possédant simultanément une fonction amine primaire et une fonction silane hydrolysable, et
- (B) un second composant ne renfermant essentiellement pas d'eau ou de substance contenant de l'eau, et comprenant un composé organique possédant des fonctions capables de réagir avec les  
15 fonctions amine primaire de la diamine du composant (A) et avec les fonctions amine primaire du composé organique du composant (A) en libérant de l'eau pendant ladite réaction.
2. Adhésif thermofusible selon la revendication 1, caractérisé en ce que la diamine primaire présente dans le composant (A) est...  
20 porteuse d'autres fonctions non réactives avec les fonctions du composé organique du composant (B).
3. Adhésif thermofusible selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la diamine primaire présente dans le composant (A) se présente sous forme d'une résine liquide.
4. Adhésif thermofusible selon l'une des revendications 1 à 3,  
25 caractérisé en ce que la diamine primaire présente dans le composant (A) est un polyamide à fonctions amines primaires libres.
5. Adhésif thermofusible selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé organique à double fonctionnalité amine primaire et silane présent dans le composé (A) a pour  
30 formule :
- $$(RO)_3 Si (CH_2)_m - A - (CH_2)_n - NH_2 \quad (I)$$
- dans laquelle :
- R est un radical hydrocarboné ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
  - m et n sont des nombres entiers allant chacun de 1 à 6, et
  - 35 - A est choisi parmi les groupements -NH- et -CH<sub>2</sub>-.

6. Adhésif thermofusible selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composé organique à double fonctionnalité amine primaire et silane présent dans le composant (A) est le N- [ 3- (triméthoxysilyl) propyl ] éthylène diamine.
- 5 7. Adhésif thermofusible selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composant (A) comprend en outre :
- au moins un polymère (Aa) choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse ;
  - au moins une résine tackifiante (Ab) ;
- 10 - au moins un antioxydant.
8. Adhésif thermofusible selon la revendication 7, caractérisé en ce que pour 100 parties en poids du composant (A) celui-ci comprend :
- de 2,5 à 9 parties en poids de diamine primaire,
  - 15 - de 1,5 à 4,5 parties en poids de composé organique à fonction silane hydrolysable,
  - de 30 à 60 parties en poids de polymère (Aa),
  - de 25 à 45 parties en poids de résine tackifiante (Ab), et
  - de 0 à 3 parties en poids d'antioxydant.
- 20 9. Adhésif thermofusible selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les fonctions réactives du composé organique du composant (B) sont des fonctions acide carboxylique ou anhydride carboxylique.
10. Adhésif thermofusible selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les fonctions réactives du composé organique du composant (B) sont distribuées le long d'une chaîne polymère.
- 25 11. Adhésif thermofusible selon les revendications 9 et 10 prises en combinaison, caractérisé en ce que ledit polymère renferme, outre des motifs dérivés d'un anhydride ou acide carboxylique, des motifs dérivés d'au moins un alcène et, le cas échéant, des motifs
- 30 dérivés d'au moins un comonomère.
12. Adhésif thermofusible selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le composé organique du composant (B) est un terpolymère d'indice de fluidité compris entre 2 et 500 dg/min.
- 35 comprenant de 83 à 96 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène, de 4 à 15 % en moles de motifs dérivés d'un acrylate ou

- 14 -

méthacrylate d'alkyle en  $C_1 - C_{12}$  et de 0,3 à 2 % en moles de motifs dérivés de l'anhydride maléique, de poids moléculaire (moyenne en nombre) compris entre 5 000 et 100 000.

13. Adhésif thermofusible selon l'une des revendications 1 à 12,
- 5 caractérisé en ce que le composé organique du composant (B) est présent en proportion telle, relativement à la diamine primaire et au composé organique du composant (A), que le rapport molaire des fonctions réactives du composant (B) aux fonctions amine primaire présentes dans le composant (A) soit compris entre 0,6 et 1,4.
- 10 14. Adhésif thermofusible selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le composant (B) comprend en outre :
- au moins un polymère (Ba) choisi parmi les polymères thermoélastiques et les caoutchoucs de synthèse ;
  - au moins une résine tackifiante (Bb) ;
- 15 - au moins un antioxydant.
15. Adhésif thermofusible selon la revendication 14, caractérisé en ce que pour 100 parties en poids du composant (B) celui-ci comprend :
- de 20 à 50 parties en poids de composé organique capable de
- 20 réagir avec la diamine primaire et avec le composé organique du composant (A) tout en libérant de l'eau pendant ladite réaction,
  - de 8 à 15 parties en poids de polymère (Ba),
  - de 15 à 40 parties en poids de résine tackifiante (Bb), et
  - de 0 à 3 parties en poids d'antioxydant.

25 16. Procédé de préparation d'un adhésif thermofusible selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'on mélange séparément les constituants du composant (A) et ceux du composant (B) à une température suffisante pour obtenir des

30 liquides homogènes, puis on mélange intimement les composants (A) et (B) à une température suffisante pour provoquer la réaction des fonctions amine primaire présentes dans le composant (A) avec les fonctions présentes dans le composé organique du composant (B).

17. Procédé d'assemblage de deux objets, caractérisé par le fait

35 que l'on porte à une température comprise entre 120°C et 220°C



- 15 -

chacun des composants de l'adhésif thermofusible selon l'une des revendications 1 à 15 puis :

- - soit on les mélange intimement à cette température, puis on applique l'adhésif thermofusible résultant sur au moins l'un des
- 5 deux objets à assembler, et enfin on applique l'un des deux objets à assembler contre l'autre,
- soit on applique séparément les deux composants soit l'un après l'autre sur l'un des deux objets à assembler, soit l'un sur un objet à assembler et l'autre sur l'autre objet à assembler, puis on applique
- 10 l'un contre l'autre lesdits objets.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 93/02064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 C08F8/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C08F C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 336 428 (NIPPON PAINT CO., LTD.) 11 October 1989 see page 4; claims 1-13	1
A	WO,A,91 06580 (SWIFT ADHESIVES LTD.) 16 May 1991 see page 10 - page 13; claims 1-20	1
A	EP,A,0 300 302 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 25 January 1989 see page 4, line 50 - page 6, line 20; claims 1-13 & US,A,4 913 969 cited in the application	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 1993

Date of mailing of the international search report

22.12.93

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2220 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No

PCT/EP 93/02064

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,1 578 807 (DU PONT DE NEMOURS) 22 August 1969 see page 4 see page 7, column 2, paragraph 4 - page 9	1
A	WO,A,88 05449 (NESTE OY) 28 July 1988 see claims 1-8	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02064

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0336428	11-10-89	JP-A- 1259071 JP-A- 1287177 AU-A- 3258489 US-A- 4983715	16-10-89 17-11-89 12-10-89 08-01-91
WO-A-9106580	16-05-91	GB-A- 2254333	07-10-92
EP-A-0300302	25-01-89	DE-A- 3723932 JP-A- 1038489 US-A- 4913969	02-02-89 08-02-89 03-04-90
US-A-4913969	03-04-90	DE-A- 3723932 EP-A, B 0300302 JP-A- 1038489	02-02-89 25-01-89 08-02-89
FR-A-1578807	22-08-69	BE-A- 711765	15-07-68
WO-A-8805449	28-07-88	AU-A- 1182288 EP-A- 0302906 JP-T- 1501949	10-08-88 15-02-89 06-07-89

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No  
PCT/EP 93/02064

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 5 C08F8/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 5 C08F C09J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 336 428 (NIPPON PAINT CO., LTD.) 11 Octobre 1989 voir page 4; revendications 1-13	1
A	WO,A,91 06580 (SWIFT ADHESIVES LTD.) 16 Mai 1991 voir page 10 - page 13; revendications 1-20	1
A	EP,A,0 300 302 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 25 Janvier 1989 voir page 4, ligne 50 - page 6, ligne 20; revendications 1-13 & US,A,4 913 969 cité dans la demande	1

-/-

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "B" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention.

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"A" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 Décembre 1993

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22.12.93

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentkan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Permentier, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den : Internationale No  
PCT/EP 93/02064

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR,A,1 578 807 (DU PONT DE NEMOURS) 22 Août 1969 voir page 4 voir page 7, colonne 2, alinéa 4 - page 9	1
A	WO,A,88 05449 (NESTE OY) 28 Juillet 1988 voir revendications 1-8	1

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der c Internationale No

PCT/EP 93/02064

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0336428	11-10-89	JP-A- 1259071	16-10-89
		JP-A- 1287177	17-11-89
		AU-A- 3258489	12-10-89
		US-A- 4983715	08-01-91
WO-A-9106580	16-05-91	GB-A- 2254333	07-10-92
EP-A-0300302	25-01-89	DE-A- 3723932	02-02-89
		JP-A- 1038489	08-02-89
		US-A- 4913969	03-04-90
US-A-4913969	03-04-90	DE-A- 3723932	02-02-89
		EP-A, B 0300302	25-01-89
		JP-A- 1038489	08-02-89
FR-A-1578807	22-08-69	BE-A- 711765	15-07-68
WO-A-8805449	28-07-88	AU-A- 1182288	10-08-88
		EP-A- 0302906	15-02-89
		JP-T- 1501949	06-07-89